

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2007 ACS on STN

Full Text	Citing References
-----------	-------------------

AN 1970:416217 CAPLUS
 DN 73:16217
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Stabilized polypropylene compositions
 IN Nakatsuka, Kazuo; Ide, Fumio; Itoh, Kazuo
 PA Mitsubishi Rayon Co., Ltd.
 SO Jpn. Tokkyo Koho, 13 pp.
 CODEN: JAXXAD
 DT Patent
 LA Japanese
 INCL 25H31
 CC 39 (Textiles)
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 45002980	B4	19700131	JP	19660208

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 45002980	INCL	25H31

AB Wash fast stability of polypropylene fibers to light, heat, and oxidn. was improved by incorporating a phenol antioxidant and an epoxy resin such as Epikote 1004 (I), modified with p-[4,3,5-HO(Me3C)2C6H2CH2CH2CONH]C6H4OH (II) or 4,3-HO[4,3,5-HO(Me3C)2C6H2CH2CONH]C6H3OH into the polymer. E.g., thermal stabilities at 140° were 2 hr for the fiber alone, 18 hr for the fiber contg. 0.3% DLTDP (didodecyl 3,3'-thiodipropionate), and 130 hr for the fiber contg. 0.3% DLTDP, and 1% I-II adduct.

ST thermal stability polypropylene fiber; fiber polypropylene thermal stability; polypropylene fiber thermal stability; phenols thermal stabilizers polypropylenes

IT Antioxidants, uses and miscellaneous
(phenol derivs., for propene polymer fibers)

IT Resins, epoxy, compounds
RL: USES (Uses)
(reaction products with hydroxyphenylol-substituted anilides, stabilizers, for propene polymer fibers)

IT Fiber, propene polymer
RL: USES (Uses)
(stabilizers for)

IT Heat, chemical and physical effects
Light, chemical and physical effects
(stabilizers, for propene polymer fibers)

IT Phenol
RL: USES (Uses)
(antioxidants, for propene polymer fibers)

IT 20213-45-0 28865-34-1
RL: USES (Uses)
(reaction products with epoxy resins, stabilizers, for propene polymer fibers)

25 H 31

25 H 05

26 C 112

13 C 1

⑩特許公報

昭45-2980

④④公告 昭和45年(1970)1月31日

発明の数 2

(全13頁)

1

2

⑤④安定なポリオレフィン組成物

⑦特 願 昭41-7331

⑦出 願 昭41(1966)2月8日

⑦発 明 者 中塚和夫

大竹市小方町鞍掛1760

同 井手文雄

大竹市西栄2の5の7

同 伊藤一男

大竹市小方町黒川54

⑦出 願 人 三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2の8

代 表 者 清水喜三郎

代 理 人 弁理士 田村武敏

※り、あるいは製品にした場合の光、熱などに着色したり劣化したりするなどの大きな欠点を有しているために、その実用性が著しく阻害されている現状である。

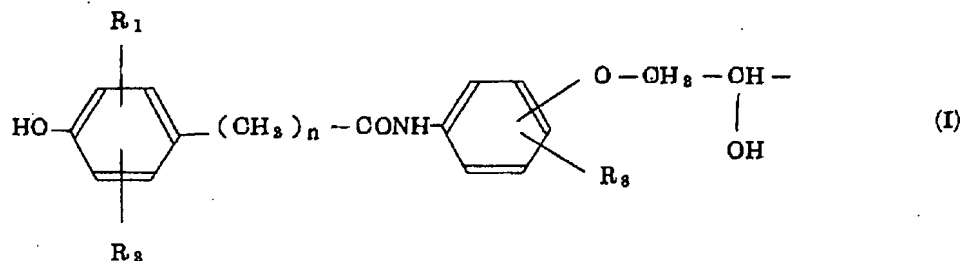
5 従つて、従来からこれらの劣化現象を防止するために種々の方法が提案されており、例えば繊維の場合にはポリオレフィンに予め適当な抗酸化剤、パーオキサイド分解剤および光安定剤などを添加して繊維化する方法が行われているが、この方法
10 の場合一般市販の大部分の安定剤は成形後の各種処理例えば熱水処理、加熱蒸気処理、精練あるいはドライクリーニング処理などによつて繊維中から逃散乃至溶出して繊維としての永久的安定性が確保できないという致命的な欠点があるのであ
15 る。

発明の詳細な説明

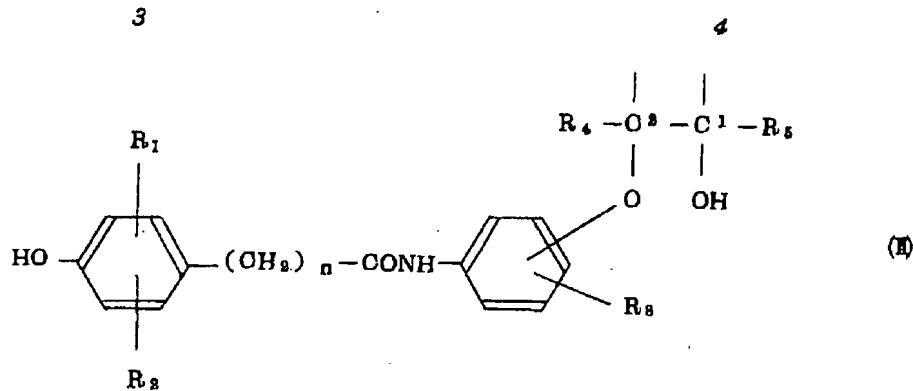
本発明は、光、熱および酸化に対して安定なポリオレフィン組成物に関するものである。

一般に、ポリオレフィン特にポリエチレン、ポリプロピレンは優れた機械的性質を有しているの
20 で繊維、フィルム、その他の成形材料として極めて有用なものであるが、反面加工時の熱酸化によ※

そこで、本発明者等は、上述のような現状に鑑み、これらの欠点を改良するために、特にポリオレフィン成形物からの逃散乃至溶出の少なくない効果的な安定剤の開発に留意しながら鋭意研究中
25 のところ、本発明の組成物に到達したものである。すなわち、本発明は、一般式：

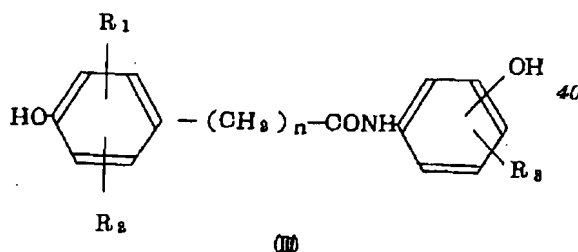


(但し、式中 R_1 、 R_2 はいずれか一方が水素または両方とも $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ のアルキル基、 R_3 は水素またはメチル基、 n は0または1、2、3の整数)
35 で示される基を1~8個有するフェノール基含有付加生成物または



(但し、式中 R_1, R_2, R_3 および n は上記一般式の場合と同じ、 R_4, R_5 は水素またはメチル基、 O^1 と O^2 は $C_6 \sim O_6$ のアルキレン基と結合して環を形成する。) で示される基を 1~8 個有するフェノール基含有付加生成物をポリオレフィンに 15 対し 0.01~20 重量% 混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第 1 の発明と、ポリオレフィンに対し上述のフェノール基含有付加生成物 0.01~20 重量% をイオウまたはセレンまたはリンを有するパーオキサイド分解剤の少なく 20 とも 1 種とともに混合してなる安定なポリオレフィン組成物を要旨とする第 2 の発明とからなり、本発明のポリオレフィン組成物の場合は含有された前記フェノール基含有付加生成物の独得の作用によりポリオレフィンの性能を何ら低下させること 25 となく安定性を向上させると共に製造時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる安定剤の脱落のない良好なポリオレフィン成形物が容易に得られるのである。

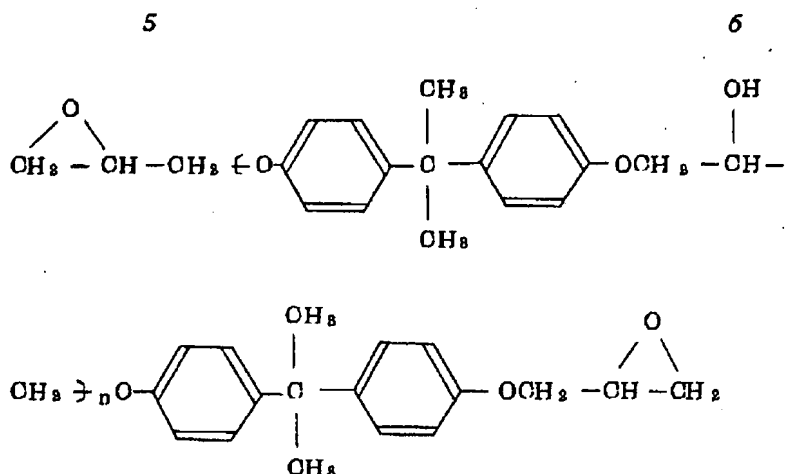
本発明の組成物においては、前記フェノール基 30 含有付加生成物が極めて重要な役割を演じているが、この付加生成物は 1 個の分子内にフェノール基を少なくとも 1 個有していることを特徴とするものであり、これを具体的に製造するには、エポキシ基を 1~8 個有する未硬化エポキシ樹脂 (グ 35 リシジル型並びにシクロアルカンオキサイド型) の少なくとも 1 種と一般式：



(但し、式中 R_1, R_2, R_3 および n は前記一般式の場合と同じ) で示される化合物の少なくとも 1 種とを溶剤の存在下あるいは非存在下 100~300℃ の温度において加熱するのみでよく、また上記両化合物をポリオレフィン存在下で 100~300℃ の温度において加熱するようにしてもよい。

言うまでもなく、上述の方法によつて得られるフェノール基含有付加生成物は、グリシジル型未硬化エポキシ樹脂を使用する場合は前記一般式(I)で示される基を、シクロアルカンオキサイド型未硬化エポキシ樹脂を使用する場合は前記一般式(II)で示される基を、それぞれ有しているのである。

次に、前記一般式(I), (II)で示されるフェノール基含有付加生成物について具体的に例示すると、エポキシ基を 1~8 個有する未硬化エポキシ樹脂例えばビスフェノールとエピクロロヒドリンとから得られる一般式：



(但し、 n は0~9の整数)で示されるエポキシ化合物。ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリヒドロキシフェニルプロパンのトリグリシジルエーテル、

テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテル、

3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、

ビニルシクロヘキサジエンオキサイド、

1-(1,2-エポキシ-2-メチル)-3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキサン、

ジシクロペンタジエンオキサイド、

N-グリシジルアニリン、

ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、

2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル等と一般式(Ⅵ)で示される化合物との付加生成物

であり、この場合の上記化合物としては、例えば4-(3-第3級ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)-3-メチルフェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)フェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシベンズアミド)-4-メチルフェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)-3-メチルフェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)フェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)-3-メチルフェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)フェノール、

4-(3-第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、

4-(3-第3級オクチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール、

4-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)-3-メチルフェノール、

3-(3,5-ジ第3級ブチル-4-ヒドロキシフェニルブチルアミド)フェノール等があげられ、

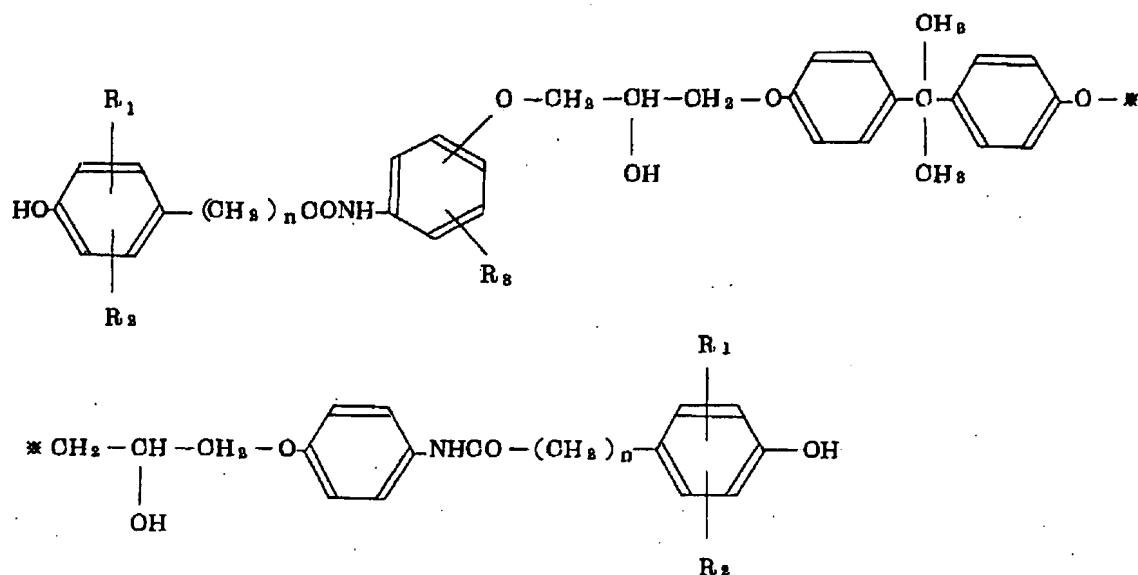
これらの化合物は1種のみならず2種以上組合せて使用することができるのである。

本発明に用いることのできる安定剤の代表例を示すと次のとおりである。

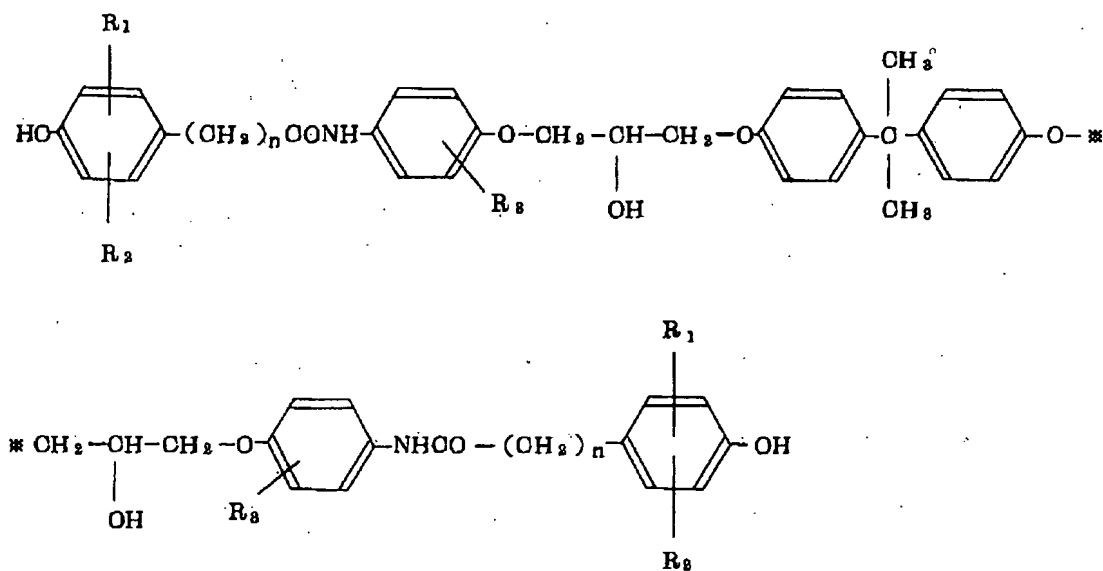
7

8

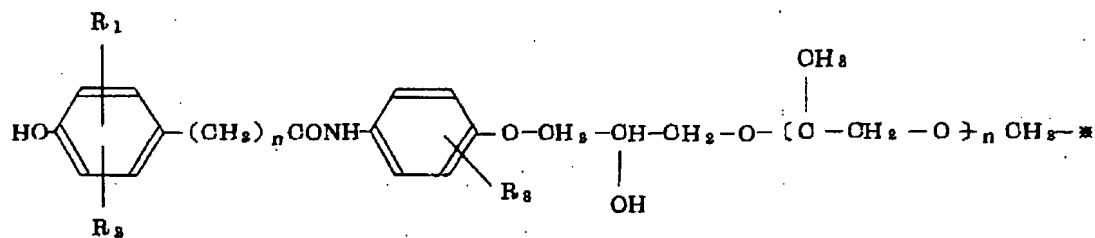
1 ビスフェノールAのジグリシジルエーテルから



2 ビスフェノールAのジグリシジルエーテルから

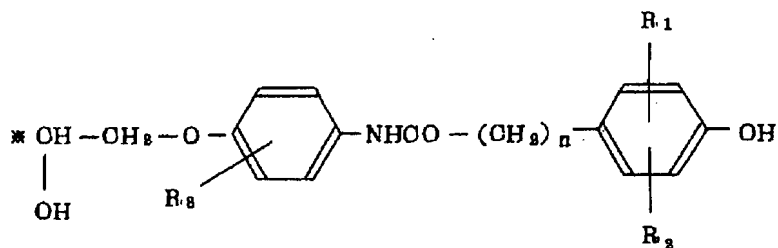


3 ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから

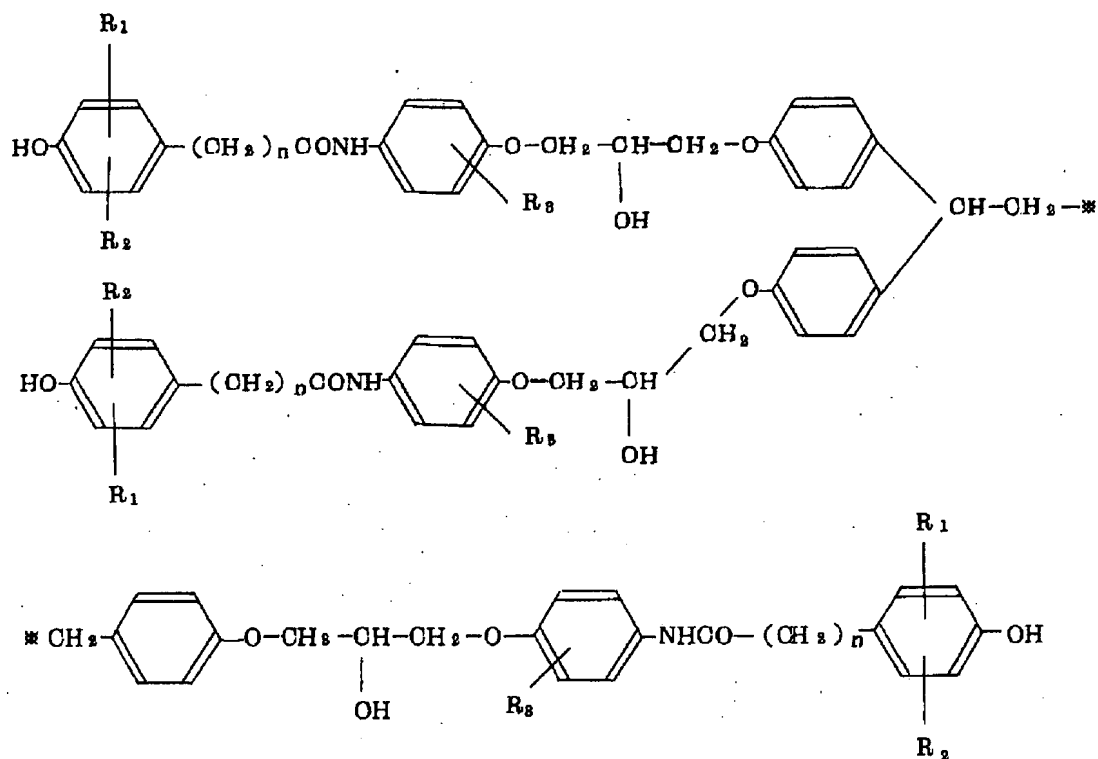


9

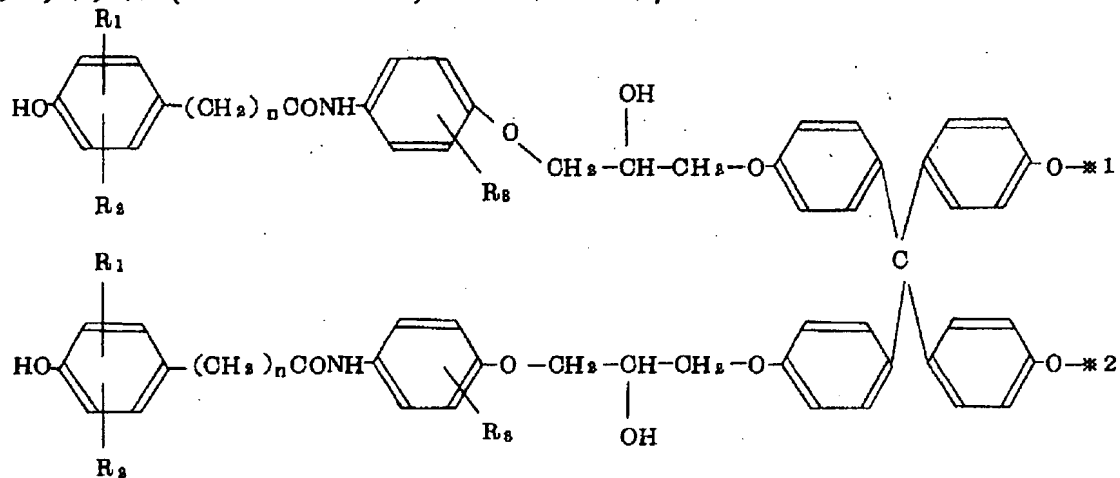
10



4 トリヒドロキシフェニルプロパンのトリグリシルエーテルから

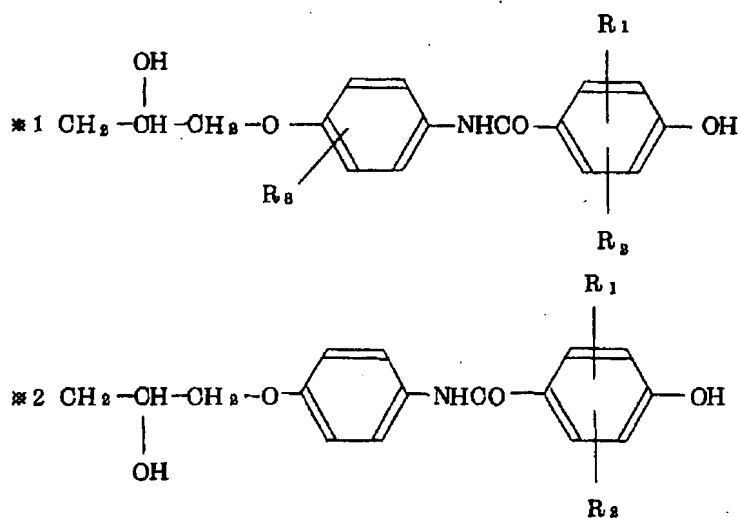


5 テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシルエーテルから

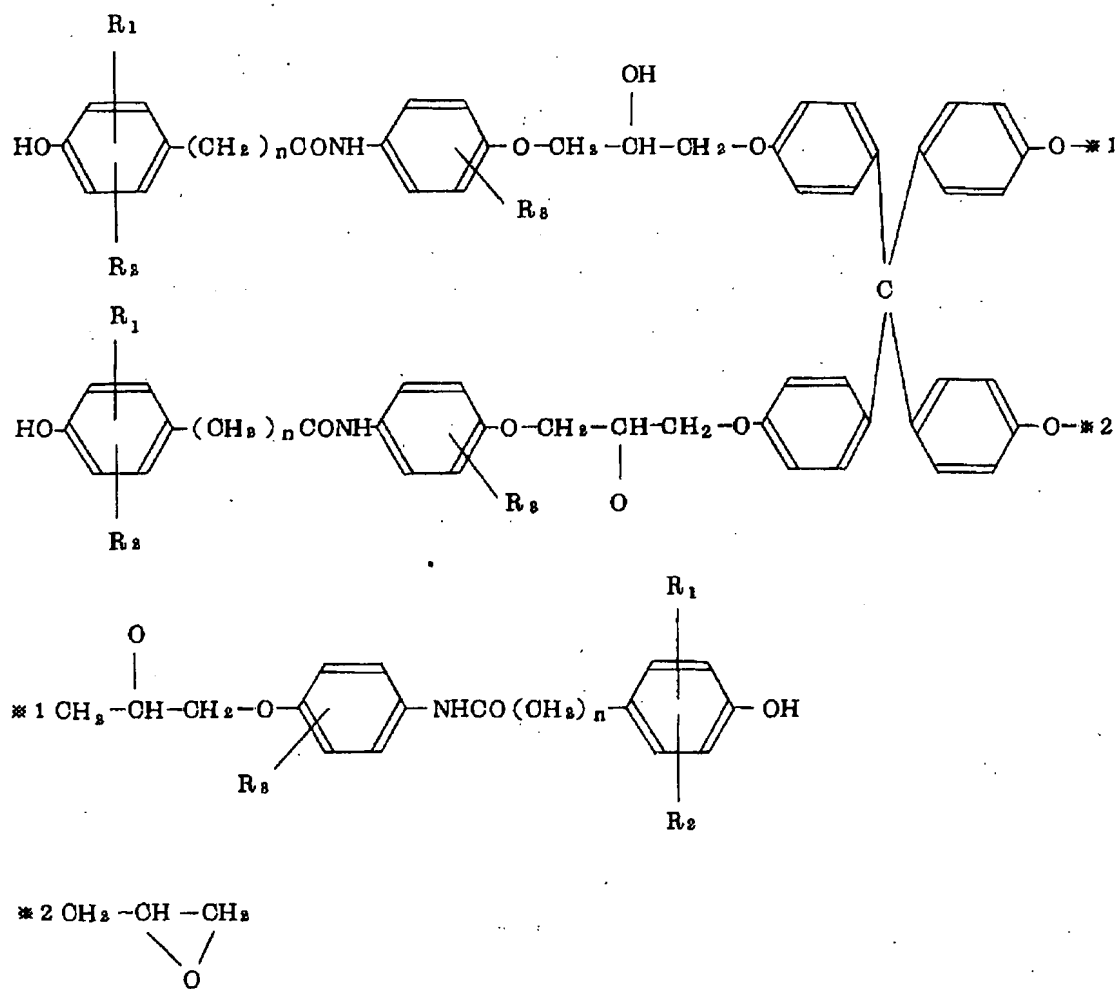


11

12



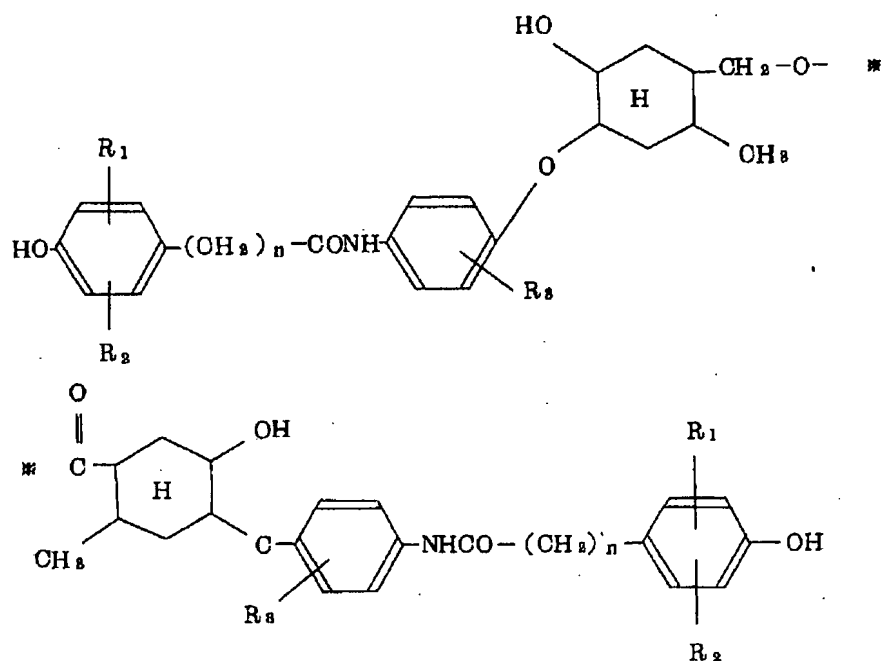
6 テトラキス(ヒドロキシフェニル)エタンのテトラグリシジルエーテルから



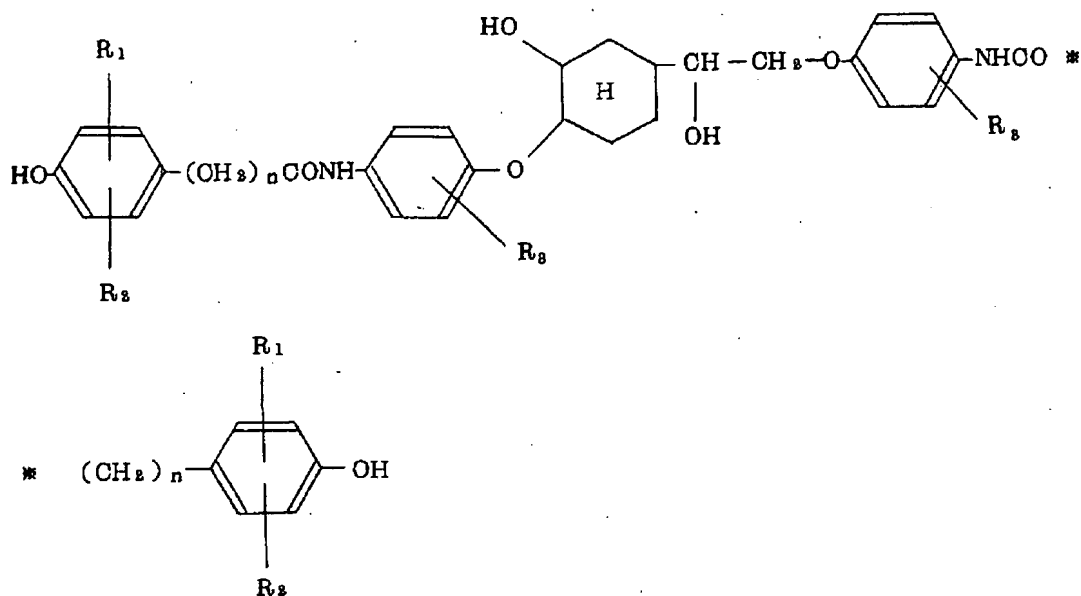
13

14

7 3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレートから



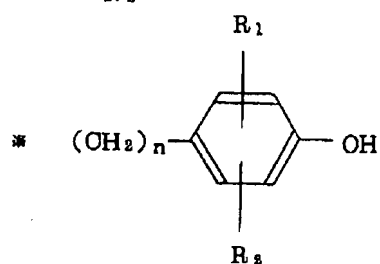
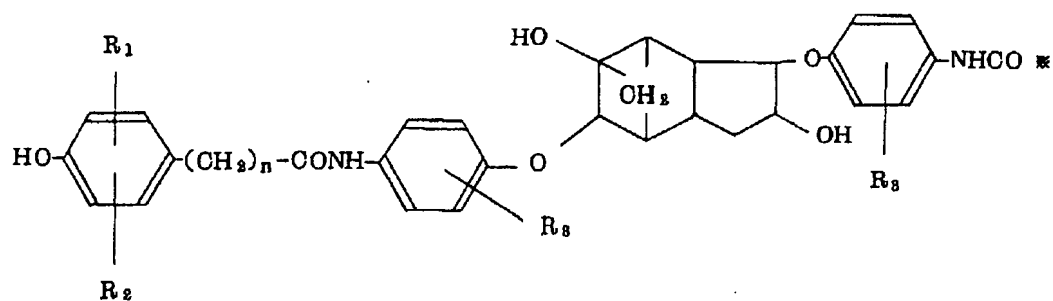
8 ビニルシクロヘキサジオキサイドから



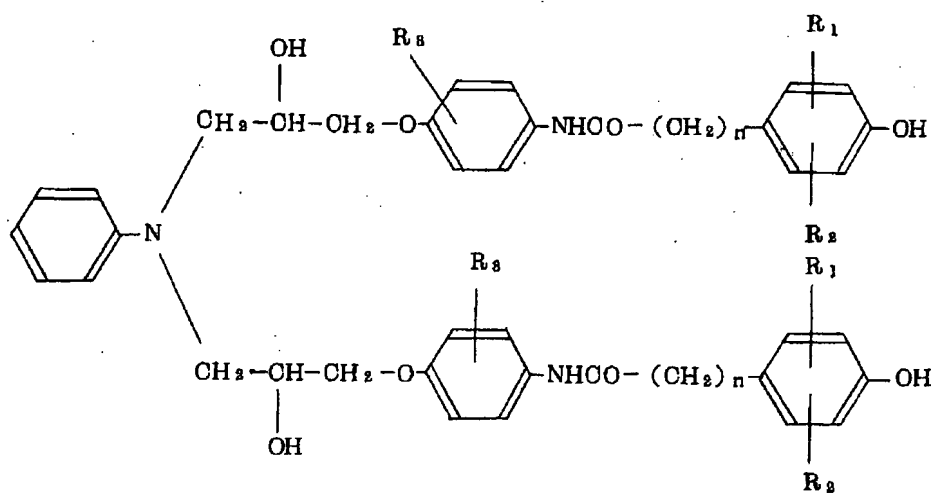
9 ジシクロペンタジエンジオキサイドから

15

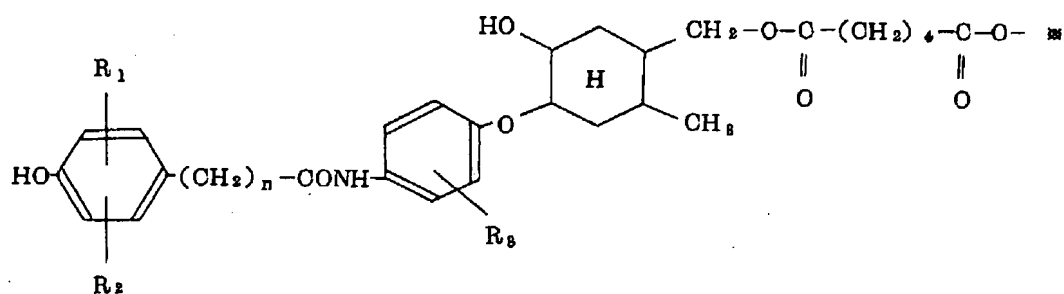
16



10 N-グリシジルアニリンから

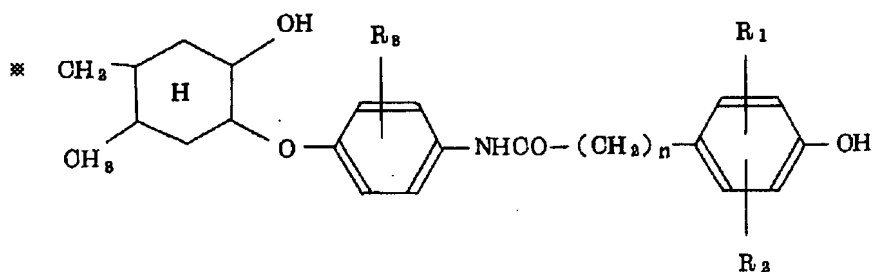


11 ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートから

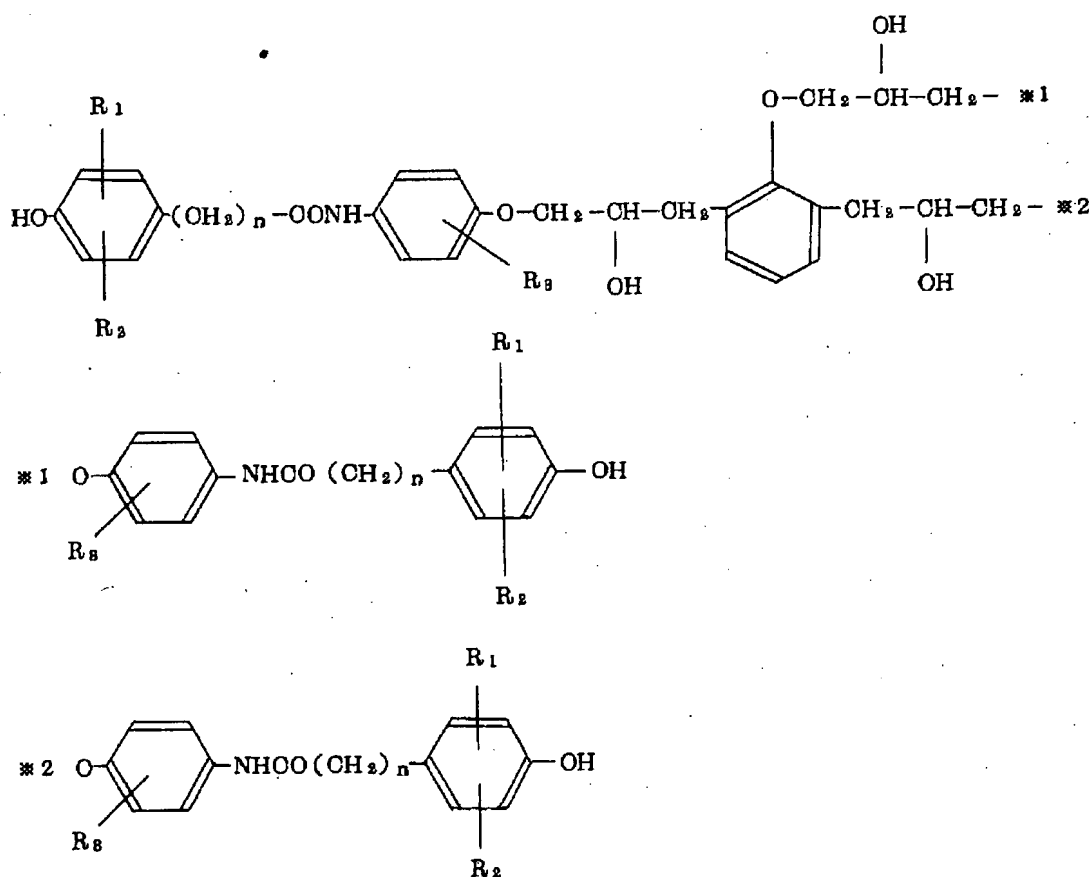


17

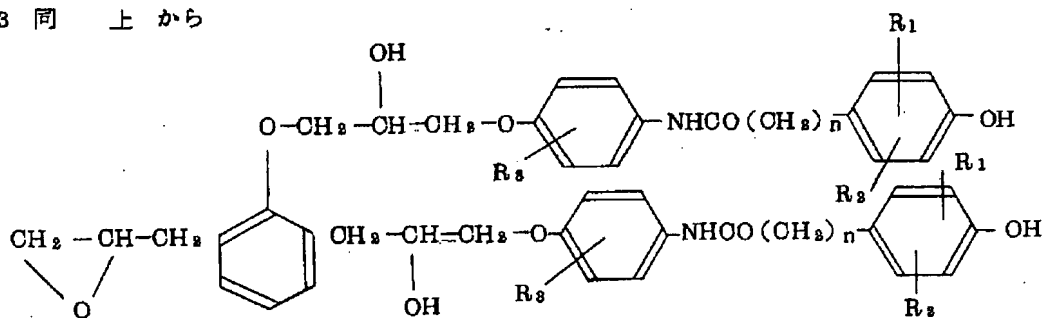
18



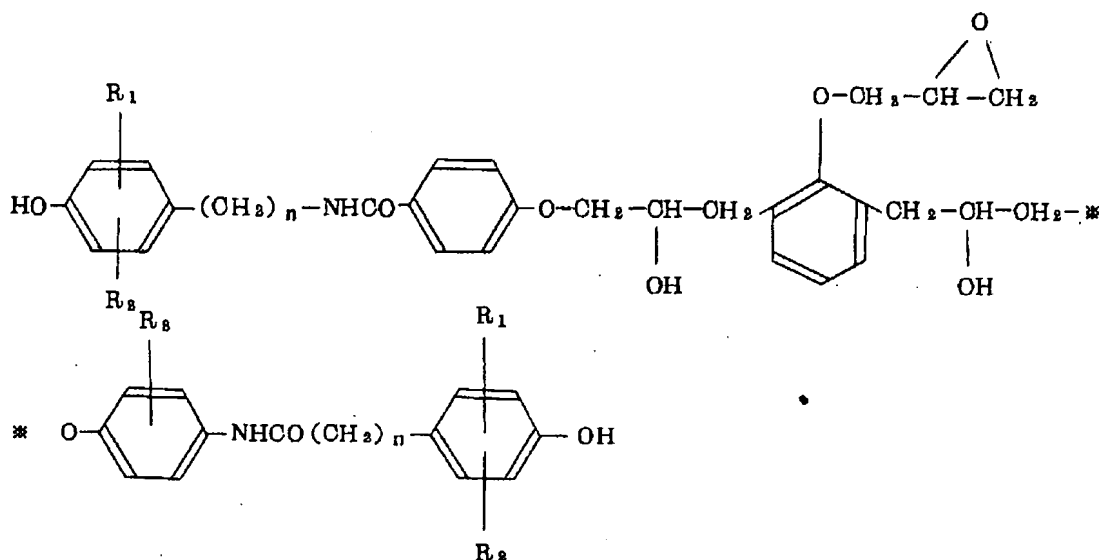
12 2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテルから



13 同 上 から



14 2,6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテルから



本発明における第1の発明は、上述のフェノール基含有付加生成物をポリオレフィンに対して混
 20 合させることにより、ポリオレフィンの有する前
 述したような本質的な欠点を改良することに成功
 したものであり、その作用機構については未だ充
 分明らかではないが、一般市販の比較的低分子量
 安定剤と比較して本発明のフェノール基含有付加
 25 生成物は分子量が大であるために溶剤に対する溶
 解性乃至分散性が低下し、そのために製造時の熱
 処理、精練、ドライクリーニングなどによる安定
 剤の脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形
 物が得られるものと思料されるのである。

なお、上記フェノール基含有付加生成物の添加
 量としてはポリオレフィンに対し0.01~20重
 量%の範囲が好ましい。

第2の発明は、第1の発明における前述のフェ
 ノール基含有付加生成物とイオウまたはセレンま
 35 たはリンを有するパーオキサイド分解剤の少なく
 とも1種とを併用してそれらの相乗作用により総
 合的な安定化効果をさらに大きく助長せしめたも
 のであり、この場合の該パーオキサイド分解剤の
 使用量はポリオレフィンに対し0.005~10重
 40 量%特に0.01~5重量%の範囲が好適である。

次に本発明のフェノール基含有付加生成物と併
 用して効果の著しいパーオキサイド分解剤の具体
 例としては下記のようなものがあげられる。

ジドデシル3,3'-チオジプロピオネート(例

えはAOC社製:DLTDP)、ジステアシル3,
 3'-チオジプロピオネート(例えばAOC社製:
 DSTDP)、トリオクタデシルホスファイト
 (例えばHooker社製:TOP)、N,N-ジブ
 テルジチオカルバメート亜鉛塩(例えば川口化学
 製:ACCEL BZ)、ドデシルセレンナイド
 (例えば自社製:MR-1014)等本発明のポリ
 オレフィン用組成物の場合は、ポリオレフィン
 用の光安定剤、抗酸化剤、酸化チタンなどのツヤ
 消し剤、染色性改良その他の目的のための添加剤
 等を混合せしめても差し支えなく、また、本発明
 30 のフェノール基含有付加生成物、イオウまたはセ
 レンまたはリンを有するパーオキサイド分解剤、
 その他の添加剤などは通常の方法、例えばブレン
 ダー、ミキサー、ニーダー、ロール等によりポリ
 オレフィンに簡単に混合せしめることができる。

なお、本発明におけるポリオレフィンとは、エ
 チレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブ
 テン-1、4-メチルペンテン-1、イソブテン
 の単独重合体あるいはブタジエンのようなジオレ
 フィンとの共重合体などを広く指称するものであ
 40 る。

以上説明したように、本発明のポリオレフィン
 組成物の場合は、前述した一般式(I)または(II)でそ
 れぞれ示されるフェノール基含有付加生成物の独
 得の作用によりポリオレフィンの性能を何ら低下
 50 させることなく安定性を向上せしめると共に製造

時の熱処理、精練、ドライクリーニング処理などによる脱落のない安定性良好なポリオレフィン成形物が簡易に得られるので本発明の出現は斯業の今後の発展に大きく貢献するものである。

以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

平均分子量 1400 の未硬化エポキシ樹脂、エポコート 1004 (シエル社製) に 4-(3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド) フェノールを付加させて得られたエポキシ基への付加率が 83% であるフェノール基含有付加生成物を未変性ポリプロピレン粉末に 1.0 重量% 混合し、220℃ でチップ状に成形したのち、270℃ で熔融紡糸し、次いで 130℃ で延伸して原糸を得た。

※ この原糸をスコアロール #400 (花王石けん社製、アニオン系界面活性剤) (0.4g/ℓ)、ピロリン酸ソーダ (0.1g/ℓ)、浴比 1:50 の浴中 70℃ で 1 時間処理してから水洗して精練糸を得、また該原糸をテトラクロルエチレン中浴比 1:50 で 32℃、20 分間処理してドライクリーニング処理糸を得た。

なお、比較のため上記安定剤の代わりに公知の安定剤 RA-1076 (ガイギー社製: フェノール系安定剤) を用いて 0.5 重量% 混合し、同様に紡糸、延伸、後処理して原糸、精練糸、ドライクリーニング処理糸をつくり、これらの試料について 140℃ の熱風循環式乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ劣化開始時間 (hr) について第 1 表のような結果が得られた。

第 1 表

実験 No	処理糸別 安定剤系	原 糸	精練糸	ドライクリーニング処理糸
	な し	2	2	2
2	本発明のフェノール基含有生成付加物	68	68	66
3	RA-1076	78	46	28

上述の第 1 表の結果よりしても、本発明の組成物から得られる繊維は著しく酸化安定性が向上すると共に精練、ドライクリーニング処理しても安定性の低下はほとんどなく総合的に優れていることが明瞭に認められた。

実施例 2

チツソノックス 201 (チツソ社製) に 3-(3,5-ジ第 3 級ブチル-4-ヒドロキシフェニルアセトアミド)-4-メチルフェノールを付加させて得られたエポキシ基への付加率が 91% であるフェノール基含有付加生成物を未変性ポリプロピレン粉末に 1.0 重量% 混合し、220℃ でチップ状に成形したのち 270℃ で熔融紡糸し、次いで 130℃ で延伸して原糸を得た。

この原糸を実施例 1 の場合と同様に処理して精練糸、ドライクリーニング処理糸を得た。

次に、これらの試料について 140℃ の熱風循環式乾燥機中で加速劣化試験を行つたところ、劣

化開始時間 (hr) について第 2 の表のような結果が得られ、実施例 1 と同様本発明の組成物から得られる繊維の場合が総合的に優れていることが確認された。

第 2 表

処理糸別 安定剤系	原 糸	精練糸	ドライクリーニング処理糸
本発明のフェノール基含有付加物	78	76	70

実施例 3

未変性ポリプロピレン粉末に安定剤として、DLTDP 0.3 重量% 単独および DLTDP 0.3% と実施例 1 で使用したフェノール基含有付加生成物 1 重量% との混合系をそれぞれブレンドし実

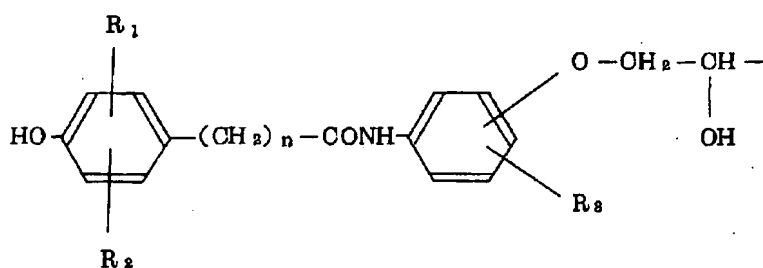
施例1と同様に紡糸、延伸、後処理して得られた ※始時間(hr)を測定したところ、第3表のような試料について140℃の熱風乾燥機中での劣化開 ※ 結果が得られた。

第 3 表

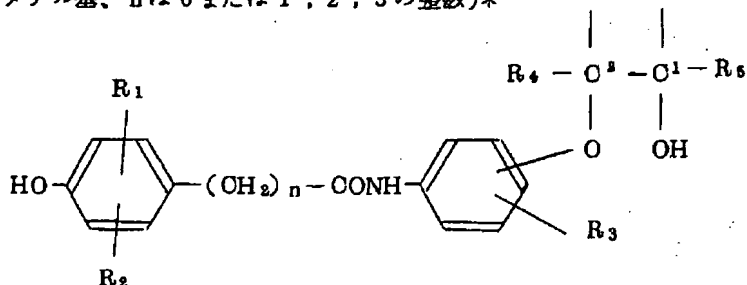
安定剤系 \ 処理系別	原 糸	精練糸	ドライクリーニング処理系
DLTDP系	18	8	4
DLTDP+本発明のフェノール基含有付加生成物	130	122	108

上記第3表の結果よりしても、本発明のフェノール基含有付加生成物にパーオキサイド分解剤を併用した場合は相乗作用的に働きその効果が顕著に向上することが明瞭に認められた。 ☆ 特許請求の範囲

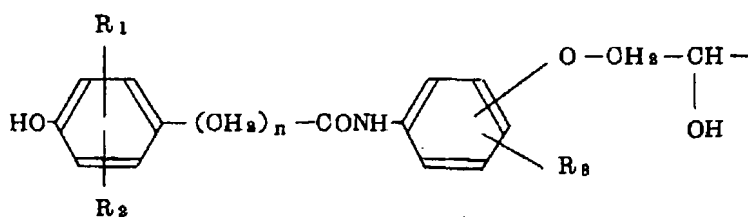
5 1 ポリオレフィンに対し、一般式：



(但し、式中R₁, R₂はいずれか一方が水素または25*で示される基を1~8個有するフェノール基含有は両方ともC₁~C₁₈のアルキル基、R₃は水素、付加生成物またはまたはメチル基、nは0または1, 2, 3の整数)*



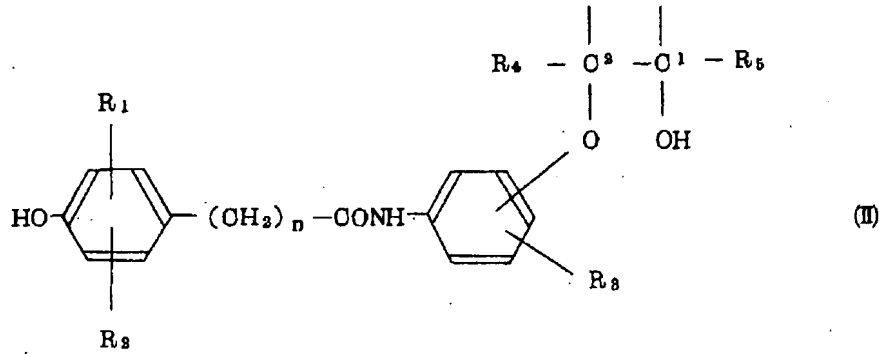
(但し、式中R₁, R₂, R₃およびnは上記一般式の場合と同じ、R₄, R₅は水素またはメチル基、O¹とO²はC₃~C₄のアルキレン基と結合して環を形成する。)で示される基を1~8個有する



25

26

(但し、式中 R_1, R_2 はいずれか一方が水素また *で示される基を1~8個有するフェノール基含有は両方とも $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 R_3 は水素 付加生成物またはまたはメチル基、 n は0または1, 2, 3の整数)*



(但し、式中 R_1, R_2, R_3 および n は上記一般式の場合と同じ、 R_4, R_5 は水素またはメチル基、 C^1 と C^3 とは $C_3 \sim C_4$ のアルキレン基と結合して環を形成する。)で示される基を1~8個有するフェノール基含有付加生成物を0.01~20重

量%混合した系に、さらにイオウまたはセレンまたはリンを有するパーオキサイド分解剤の少なくとも1種を添加してなる安定なポリオレフィン組成物。